

533,301

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/039559 A1

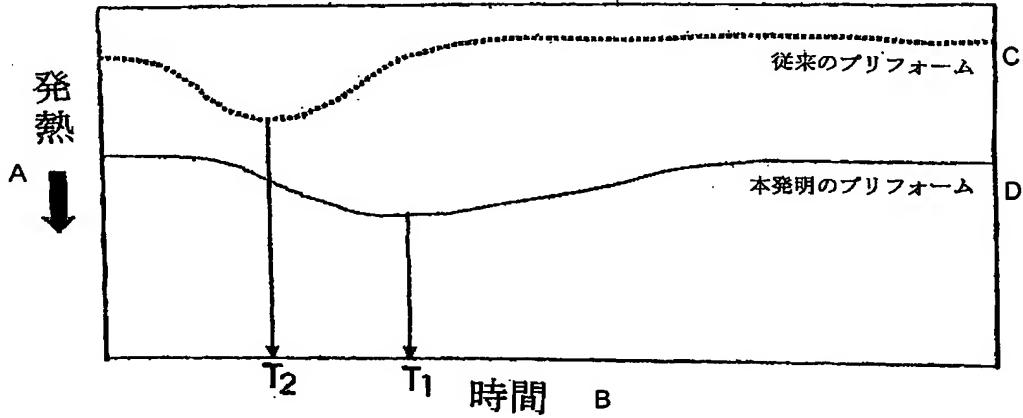
(51)国際特許分類: B29C 49/02, 49/22, B29B 11/12
 (72)発明者: および
 (21)国際出願番号: PCT/JP2003/013549
 (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 菊地 淳
 (KIKUCHI,Jun) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横
 浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グル
 プ総合研究所内 Kanagawa (JP). 小松 咲久男
 (KOMATSU,Ikuo) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横
 浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グル
 プ総合研究所内 Kanagawa (JP).
 (22)国際出願日: 2003年10月23日 (23.10.2003)
 (25)国際出願の言語: 日本語
 (26)国際公開の言語: 日本語
 (30)優先権データ:
 特願2002-315160
 2002年10月30日 (30.10.2002) JP
 (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐
 株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA,LTD.) [JP/JP]; 〒
 100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo
 (JP).

(72)発明者: および
 (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 菊地 淳
 (KIKUCHI,Jun) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横
 浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グル
 プ総合研究所内 Kanagawa (JP). 小松 咲久男
 (KOMATSU,Ikuo) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横
 浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グル
 プ総合研究所内 Kanagawa (JP).
 (74)代理人: 小野 尚純, 外(ONO,Hisazumi et al.); 〒105-
 0003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造
 会館 Tokyo (JP).
 (81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
 DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[続葉有]

(54) Title: PREFORM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND BIAXIALLY STRETCHED CONTAINER OBTAINED FROM THE PREFORM

(54)発明の名称: プリフォーム及びその製法、並びにこのプリフォームから成る二軸延伸容器



A...HEAT GENERATION
 B...TIME
 C...CONVENTIONAL PREFORM
 D...PREFORM OF THE INVENTION

(57) Abstract: A preform and a container formed from the preform by stretch molding. The preform has at least a layer comprising a polyester resin and has been formed by compression molding. The time required for the layer comprising a polyester resin to come to have a maximum value of the quantity of heat of isothermal crystallization at 210°C is 300 seconds or longer. The resin is hence inhibited from suffering pyrolysis during molding for producing the preform. The preform is effectively inhibited from suffering a decrease in intrinsic viscosity or generating acetaldehyde. A biaxially stretched container excellent in mechanical strength and flavor retention can be provided.

(57)要約: 本発明は、プリフォーム及びその製法、並びにこのプリフォームから成る延伸成形容器に関するもので
 あり、少なくともポリエスチル樹脂から成る層を

[続葉有]

WO 2004/039559 A1



HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

有する圧縮成形により形成されるプリフォームにおいて、ポリエステル樹脂から成る層の 210°C における等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が 300 秒以上であることにより、プリフォーム成形の際の樹脂の熱分解が抑制され、固有粘度の低下やアセトアルデヒドの生成が有効に抑制されたプリフォームを提供できると共に、優れた機械的強度、香味保持性を有する二軸延伸容器を提供することができる。

明 細 書

プリフォーム及びその製法、並びにこのプリフォームから成る二軸延伸容器

技術分野

本発明はポリエステル層を有する単層或いは多層のプリフォーム及びこのプリフォームの製法、並びにこのプリフォームを二軸延伸ブロー成形して成る容器に關し、より詳細には、ポリエステル樹脂の熱分解が抑制され残留アセトアルデヒドが顯著に低減されたプリフォーム、及びかかるプリフォームを二軸延伸ブロー成形して成り、機械的強度、香味保持性に優れた二軸延伸容器に關する。

技術背景

延伸ブロー成形プラスチック容器、特に、二軸延伸ポリエステル容器は、今日では、一般化しており、その優れた透明性と適度なガスバリヤー性とにより、液体洗剤、シャンプー、化粧品、醤油、ソース等の液体商品の外に、ピール、コーラ、サイダー等の炭酸飲料や、果汁、ミネラルウォーター等の他の飲料容器に広く使用されている。

二軸延伸ポリエステル容器の成形に際しては、ポリエステル樹脂の射出成形により、最終容器より寸法がかなり小さく、且つポリエステルが非晶質である有底プリフォームを予め形成し、このプリフォームをその延伸温度に予備加熱し、ブローランプ中で軸方向に引張り延伸すると共に、周方向にブロー延伸する方法が採用されている（例えば、特開平4-154535号公報参照）。

この有底プリフォームの形状としては、容器の口頸部に相当する口頸部と延伸ブロー成形されるべき有底筒状部とを備え、全体としての形状が試験管状のものが一般的である。口頸部には、例えば密封用開口端や蓋との係合手段が形成されている。またこの底部には、射出成形の必要性から、底部中心から外方に突出したゲート部が必ず形成されている。有底プリフォームを樹脂の圧縮成形で製造することも既に知られており、押出機から押し出された溶融樹脂塊を切断、保持して雌型内に供給した後、前記雌型内に雄型を圧入して雌型内で圧縮成形すること

からなるプリフォームの製造方法が提案されている（特開2000-280248号公報参照）。

しかしながら、一般に射出成形によるプリフォームの製造では、溶融可塑化された樹脂は、ノズル、スプルー、ランナー、ゲートを経てキャビティに注入されるため、射出成形機中における樹脂の滞留時間が長く、このような成形機中の長時間の滞留は、樹脂の劣化の原因になるおそれがある。特にポリエステル樹脂は、熱分解により固有粘度や分子量が低下するため、満足な機械的強度を得ることができないという問題が生じる。

また、ポリエステル樹脂の熱分解の際にはアセトアルデヒドが発生し、かかるポリエステル中に残留するアセトアルデヒドは、ボトルの香味保持性を低下させる原因になる。

発明の開示

従って本発明の目的は、プリフォーム成形の際の樹脂の熱分解が抑制され、固有粘度の低下やアセトアルデヒドの生成が有効に抑制されたプリフォーム及びその製法を提供することにある。

また本発明の他の目的は、かかるプリフォームを二軸延伸ブロー成形することにより、優れた機械的強度、香味保持性を有する二軸延伸容器を提供することにある。

本発明によれば、少なくともポリエステル樹脂から成る層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームであって、前記ポリエステル樹脂から成る層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上であることを特徴とするプリフォームが提供される。

本発明のプリフォームにおいては、

1. ポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート単位を95モル%以上の割合で含有するポリエステル樹脂であること、
2. ポリエステル樹脂が、リサイクルポリエステル樹脂を含有するものであること、
3. ポリエステル樹脂から成る層以外の熱可塑性樹脂の層を有すること、特にポ

リエステル樹脂から成る層を内外層とする中間層で、ガスバリヤー性樹脂又はリサイクルポリエステル樹脂から成る層の少なくとも一層から成ること、が好適である。

本発明によればまた、少なくともポリエステル樹脂から成る層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームの製法であって、溶融押出時の固有粘度が0.72 dL/g以上である溶融ポリエステル樹脂を圧縮成形機に供給して圧縮成形することを特徴とするプリフォームの製法が提供される。

尚、前記溶融押出時の固有粘度は、圧縮成形で得られるプリフォーム、及び後述する二軸延伸容器においても実質的に変化しない。

本発明のプリフォームの製法においては、

4. 溶融ポリエステル樹脂の溶融押出温度が、ポリエステル樹脂の融点 (Tm) を基準として、Tm + 5°C 乃至 Tm + 40°C の範囲であること、
5. 使用するポリエステル樹脂の押出機投入の際の固有粘度から溶融押出の際の固有粘度の低下率が 10% 以下であること、

が好適である。

本発明によれば更にまた、前記プリフォームを二軸延伸ブロー成形して成る二軸延伸容器であって、ポリエステル層の 210°C における等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が 300 秒以上であることを特徴とする二軸延伸容器が提供される。

本発明のプリフォームは、少なくともポリエステル層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームであって、前記ポリエステル層の 210°C における等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が 300 秒以上であることが重要な特徴である。前述した通り、延伸ブロー容器において機械的強度が低下するのは、プリフォーム成形の際ポリエステル樹脂の熱分解により、固有粘度が低下することに起因している。

すなわち、本発明においては、好適な結晶化時間有するプリフォームは、樹脂の熱劣化が有効に抑制されるという知見に基づくものである。

また、本発明のプリフォームにおいては、プリフォームの製造に際しての熱分解が抑制されているため、プリフォーム中に残留するアセトアルデヒド量が著し

く低減されている。このためかかるプリフォームを二軸延伸ブロー成形して成る延伸ブロー容器は、延伸ブロー成形性や香味保持性に優れているのである。

また、このような結晶化時間有するプリフォームを二軸延伸ブロー成形してなる延伸ブロー容器においても、プリフォームと同様にポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上あることにより、優れた機械的強度、香味保持性を発現できるという知見に基づくものである。

図1は、本発明のプリフォーム及び従来の射出成形により得られたプリフォームのそれについて、示差走査熱量計(DSC)により、胴部から切り出した試料を290°Cで3分間加熱し融解させたものを210°Cで保持した際の結晶化に伴う発熱ピークの生じる時間を測定したものである。

本発明のプリフォームは結晶化に伴う発熱ピークが、射出成形によるプリフォームの結晶化に伴う発熱ピークに比してプロードであり、また本発明のプリフォームの発熱量が最大値に達する時間T₁は、射出成形によるプリフォームの発熱量が最大値に達する時間T₂よりもかなり長く、結晶化時間が射出成形により得られたプリフォームに比してかなり長いことが理解される。

すなわち、本発明においては、上述した胴部表面の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上、特に、400乃至700秒の範囲にあることが重要であり、この点については後述する実施例の結果からも明らかである。

例えば、比較例1に示すように、ポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以下のプリフォームでは、アセトアルデヒド量が2.9 μg/Lであり、このプリフォームを二軸延伸ブロー成形したボトルのポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間は250秒であり、胴部の座屈強度が低く、機械的強度に劣り、しかもフレーバー性に劣っていることが明らかである。

これに対し、ポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上のプリフォームである実施例1は、アセトアルデヒド量が1.9 μg/Lであり、比較例1に比して顕著にアセトアルデヒド量が低

減されている。しかもこのプリフォームを二軸延伸ブロー成形したボトルのポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間は60秒であり、胴部の座屈強度が高く、しかもフレーバー性にも優れていることが明らかである。

本発明のプリフォームにおいては、上述した通り、0.72 dL/g以上の固有粘度を有する溶融ポリエステル樹脂を圧縮成形機に供給して圧縮成形することが好ましい。

プリフォームの圧縮成形では、溶融樹脂塊（ドロップ）を圧縮成形位置まで搬送する必要があるが、ポリエステル樹脂のような延伸配向可能な結晶性樹脂は、一般にドローダウン傾向が大きく、可塑化時、すなわち溶融混練時の固有粘度（IV）の低下が大きい場合には、樹脂の熱劣化により前述した機械的強度や香味保持性が低下するだけでなく、ドロップ成形時にドローダウンを発生して、溶融樹脂を切断して溶融樹脂塊（ドロップ）を得る際の糸引き、圧縮成形工程までの搬送性、或いは圧縮金型内における正立安定が低下するという問題も生じる。本発明においては、可塑化時の樹脂の熱分解による固有粘度（IV）の低下を抑制し、樹脂が溶融押出される際の固有粘度を0.72 dL/g以上に維持することにより、前記ドロップを得る際の糸引き、圧縮成形工程までの搬送性、或いは圧縮金型内における正立安定を向上させることが可能となるのである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のプリフォーム及び通常の射出成形により得られたプリフォームのそれぞれについて、示差走査熱量計（DSC）により、胴部から切り出した試料を290°Cで3分間加熱し融解させたものを210°Cで保持した際の結晶化に伴う発熱ピークが生じる時間を測定した結果を示す図である。

図2は、本発明のプリフォームの成形に用いる圧縮成形装置の一例を示す図である。

図3は、本発明のプリフォームの一例を示す断面図である。

図4は、本発明の二軸延伸ポリエステル容器の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

(ポリエステル樹脂)

本発明に用いることができるポリエステル樹脂としては、従来ブロー成形容器等の包装容器に用いられている熱可塑性ポリエステル樹脂全般を用いることができるが、特にエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルが有利に使用されるが、勿論、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの他のポリエステル、或いはこれらとポリカーボネートやポリアリレート等とのブレンド物を用いることもできる。

本発明に好適に用いることができるポリエステル樹脂であるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、特に95モル%以上をエチレンテレフタレート単位が占めるものであり、ガラス転移点(T_g)が50乃至90°C、特に55乃至80°Cで、融点(T_m)が200乃至275°C、特に220乃至270°Cにある熱可塑性ポリエステルが好適である。

ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱圧性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位を少量含む共重合ポリエステルを使用することができる。

テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組み合わせが挙げられ、特に耐熱性を向上させるためにはイソフタル酸を組み合わせて用いることが好ましい。

エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

またエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルにガラス転移点の比較的高い、例えばポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート或いはポリアリレート等を5~25%程度ブレンドした物を用いることもできる。更にポリエチレンテレフタレートと前記ガラス転移点の比較的高い材料との複層とすることもでき

る。

用いるポリエステル樹脂は、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて射出グレード或いは押出グレートのものが使用される。その固有粘度 (IV) は一般に、フェノールとテトラクロルエタンとの 60 : 40 の重量比の混合溶媒中、30°C の温度で測定して、0.72 乃至 0.90 dL/g、特に 0.73 乃至 0.88 dL/g の範囲にあるものが好ましい。

(その他の樹脂)

本発明のプリフォームは上記ポリエステル樹脂のみから成る単層のものでもよく、上記ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂から成る層を有する多層プリフォームであってもよい。

上記ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、延伸ブロー成形及び熱結晶化可能な樹脂であれば任意のものを使用でき、これに限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、環状オレフィン重合体などのオレフィン系樹脂や、キシリレン基含有ポリアミドなどのポリアミド樹脂等を挙げることができる。また、キシリレン基含有ポリアミドにジエン系化合物、遷移金属系触媒を配合した酸素吸収性ガスバリヤー樹脂組成物や、リサイクルポリエステル (PCR (使用済みボトルを再生した樹脂)、SCR (生産工場内で発生した樹脂) 又はそれらの混合物) 等も用いることができる。これらのリサイクルポリエステル樹脂は、前述した方法で測定した固有粘度 (IV) が 0.65 乃至 0.75 dL/g の範囲にあることが好ましい。

リサイクルポリエステルは、単独で使用することもできるし、バージンのポリエステルとのブレンド物として用いることもできる。リサイクルポリエステルが低下した固有粘度を有する場合には、バージンのポリエステルとブレンドして用いることが好ましく、この場合、リサイクルポリエステル : バージンのポリエステルの配合比は、1 : 5 乃至 5 : 1 の重量比にあることが好ましい。

また内層又は外層と中間層を接着させるために、接着性樹脂を介在させることもできる。接着性樹脂としては、マレイン酸などをグラフト重合した酸変性オレフィン系樹脂や非晶性のポリエステル系樹脂やポリアミド系樹脂等を使用するこ

とができる。

また、本発明に用いる上記ポリエステル樹脂又は上記ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂には、最終成形品である二軸延伸容器の品質を損なわない範囲で種々の添加剤、例えば、着色剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、核剤などを配合することができる。

(層構成)

本発明の多層プリフォームの層構成は、これに限定されないが、以下のものを例示できる。尚、以下の多層構造における略号は、PET：バージンポリエステル樹脂、GBR：ガスバリヤー性樹脂、PCR：リサイクルポリエステル樹脂、ADR：接着性樹脂、OAR：酸素吸収性樹脂組成物、COC：環状オレフィン共重合体である。

三層構造：PET/GBR/PET、PET/PCR/PET

PET/ (PET+PCR) /PET

四層構造：PET/GBR/PCR/PET、

PET/GBR/OAR/PET、

PET/GBR/COC/PET

五層構造：PET/ADR/GBR/ADR/PET

PET/ADR/OAR/ADR/PET

PET/GBR/PCR/GBR/PET

PET/ADR/ (GBR+OAR) /ADR/PET

六層構造：PET/ADR/GBR/AR/PCR/PET

PET/ADR/OAR/ADR/PCR/PET

七層構造：PET/PCR/ADR/GBR/ADR/PCR/PET

PET/ADR/GBR/ADR/OAR/ADR/PET

(プリフォームの成形)

本発明のプリフォームは、前述した通り、ポリエステル樹脂から成る層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上であり、圧縮成形法により形成される。

通常の射出成形機においては、ホットランナー、ゲートを経由してキャビティ

に樹脂が充填されるが、ホットランナーを有する射出成形機の場合、溶融樹脂の滞留時間が長くなるため樹脂の熱分解を生じやすく、上述したポリエステル樹脂から成る層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上のプリフォームを成形することが困難である。

これに対し、圧縮成形では、樹脂の滞留時間が短いので、射出成形のような樹脂の熱劣化が少ないため、汎用樹脂を用いることもできる。また、射出成形のように底部に底部の白化原因となるゲート部が形成されることはなく、しかもプリフォームの底部に樹脂の流動配向が生じにくく、該底部に流動配向による残留歪みが生じることがないので、成形品の物性に影響が少ないという利点もある。

従って本発明のプリフォームは、圧縮成形により成形され、特に、圧縮成形機への溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.72 dL/g以上となるようにすることが樹脂の熱劣化を防止し、溶融ポリエステル樹脂を切斷してドロップを得る際の糸引き、圧縮成形工程までの搬送性、或いは圧縮金型内における正立安定をも向上させる上で重要である。

本発明のプリフォームの製法においては、溶融ポリエステル樹脂の溶融押出温度が、ポリエステル樹脂の融点 (T_m) を基準として、 $T_m + 5^\circ\text{C}$ 乃至 $T_m + 40^\circ\text{C}$ 、特に $T_m + 10^\circ\text{C}$ 乃至 $T_m + 30^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、上記温度よりも低い温度では、剪断速度が大きくなりすぎて一様な溶融押出物を形成することが困難になる場合があり、一方上記範囲よりも高温では、樹脂の熱劣化の程度が大きくなったり、或いはドローダウンが大きくなりすぎ、上述した特性を有するプリフォームを成形することが困難になる。

また、上述した溶融押出の際の固有粘度は、ポリエステル樹脂の押出機投入の際の固有粘度を基準として、低下率が10%以下となるようにするのが好ましい。

図2は、本発明の多層プリフォームの成形に用いる圧縮成形装置を示す説明図であり、全体を1で示す圧縮成形装置は、内外層用樹脂Aを主押出機2から連続的に供給し、中間層用樹脂Bを副押出機3から間欠的に供給して、多層ダイ4内で合流させて樹脂Aが樹脂Bを封入するように多層ダイ4の下方に設けられたノズル5から溶融押出しを行い、水平方向に移動可能な切断手段6によって押出さ

れた複合溶融樹脂7を中間層の存在しない部分で所定寸法に切断する。この切断された複合溶融樹脂塊8は、切断直後に治具に挟んで雌型9及び雄型10から構成される圧縮成形装置の雌型9内に搬送する。雌型9内にある複合溶融樹脂塊8を雄型10で圧縮成形して中間層が内層及び外層で封入された多層プリフォームが成形される。

本発明のプリフォームの成形には、上述した圧縮成形における溶融樹脂の押し出しを、多軸押出機により行なうことが好ましく、これにより一軸押出機を用いる場合に比して、より低温、低圧、低速下での樹脂の可塑化が可能になると共に、機内での滞留時間の分布が相対的に狭く、このため、可塑化時の樹脂の熱減成や加水分解による固有粘度の低下、アセトアルデヒドの生成を抑制することが可能になる。更に押出機はペント付であることが望ましく、これにより溶融樹脂中に含まれる水分や熱分解により生じるアセトアルデヒドをも押出機サイドのペント孔から強制的に排気することができ、水分によるポリエステルの加水分解を抑制することができると共に、ボトルの香味保持性を向上することもできる。

図3は、本発明のプリフォームの内、多層プリフォームの一例の断面図である。全体を20で示す多層プリフォームは、口頸部21、胴部22及び底部23から成っている。図に示す具体例では、底部にゲート部のない圧縮成形により成形されたプリフォームであり、また口頸部21の端部21aを除く部分は、内層24、中間層25及び外層26の3層同構造になっている。

(二軸延伸容器)

本発明の二軸延伸容器は、ポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上、特に、400乃至700秒の範囲にあるものであり、本発明のプリフォームを二軸延伸ブロー成形に付することにより得ることができる。

二軸延伸ブロー成形においては、本発明のプリフォームを延伸温度に加熱し、このプリフォームを軸方向に延伸すると共に周方向にブロー成形し二軸延伸容器を製造する。

尚、プリフォームの成形とその延伸ブロー成形とは、コールドパリソン方式の他、プリフォームを完全に冷却しないで延伸ブロー成形を行うホットパリソン方

式にも適用できる。延伸ブローに先立って、必要により、プリフォームを熱風、赤外線ヒーター、高周波誘導加熱等の手段で延伸適正温度まで予備加熱する。その温度範囲はポリエステルの場合 85 乃至 120°C、特に 95 乃至 110°C の範囲あるのがよい。

このプリフォームをそれ自体公知の延伸ブロー成形機中に供給し、金型内にセットして、延伸棒の押し込みにより軸方向に引っ張り延伸すると共に、流体の吹込みにより周方向へ延伸成形する。金型温度は、一般に室温乃至 190°C の範囲にあることが好ましいが、後述するようにワンモールド法で熱固定を行う場合は、金型温度を 120 乃至 180°C に設定することが望ましい。

最終の二軸延伸容器における延伸倍率は、面積倍率で 1.5 乃至 2.5 倍が適當であり、この中でも軸方向延伸倍率を 1.2 乃至 6 倍とし、周方向延伸倍率を 1.2 乃至 4.5 倍とするのが好ましい。

本発明の二軸延伸容器は、それ自体公知の手段で熱固定することもできる。熱固定は、ブロー成形金型中で行うワンモールド法で行うこともできるし、ブロー成形金型とは別個の熱固定用の金型中で行うツーモールド法で行うこともできる。熱固定の温度は 120 乃至 180°C の範囲が適當である。

また他の延伸ブロー成形方法として、本出願人にかかる特許第 2917851 号公報に例示されるように、プリフォームを、1 次ブロー金型を用いて最終成形品よりも大きい寸法の 1 次ブロー成形体とし、次いでこの 1 次ブロー成形体を加熱収縮させた後、2 次ブロー金型を用いて延伸ブロー成形を行って最終成形品とする二段ブロー成形法を採用してもよい。

本発明の二軸延伸容器のうち、多層構造の一例を図 4 に示す。この図 4 において、全体を 40 で示す二軸延伸容器はポトル形状で、口部 41、胴部 42 及び底部 43 からなっており、胴部 42 及び底部 43 は、内層 44a 外層 44b 及びこれらの間に内封された中間層 45 からなっている。口部 41 は、上述した多層プリフォームと同様に内外層樹脂のみで形成されている。

実施例

[DSC 測定]

プリフォームおよびボトル胴部から切り取った試料 (10mg) について、示差走査熱量計 (PERKIN ELMER 社製 DSC 7) を用いて測定を行った。試料温度は、

1. 室温から290°Cに300°C/minで昇温
2. 290°Cで3分間保持し溶解
3. 210°Cに300°C/minで急冷
4. 210°Cで保持し等温結晶化の順で走査し、

上記4における結晶化発熱量が最大値に到達する時間を測定した。

尚、測定試料がバージンポリエチレンテレフタレート樹脂とリサイクルポリエスチル樹脂とのブレンドあるいは多層からなる場合は、結晶化がバージンポリエチレンテレフタレート樹脂の方が遅いことから、バージンポリエチレンテレフタレート樹脂の結晶化ピークの最大値到達時間を測定した。

[IV (固有粘度) 測定]

単層の場合は、成形前のペレットおよび単層ボトル胴部から切り出した小片を試料とした。

また、多層の場合は、成形時の層構成比率にあわせた PET と PCR の混合物および多層ボトル胴部から切り出した小片を試料とした。溶媒はフェノール/テトラクロロエタン=5/5 (wt) の混合溶媒を用い、30°Cにて固有粘度を測定した。

尚、IV (固有粘度) 測定においては、溶融押出時の固有粘度は、圧縮成形で得られるプリフォーム、及び二軸延伸容器においても実質的に変化しないため、ボトル胴部から切り出した小片を試料とした。

[縦圧縮強度測定]

速度50mm/minで空ボトルを圧縮するときのロードセル負荷の最大値を測定した。

[アセトアルデヒド量測定]

ボトルを窒素置換、密封後、22°C-1日保管し、ボトル内のアセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラフ分析により求めた。

[実施例 1]

ポリエチレンテレフタレート樹脂(エチレンテレフタレート単位98.0モル%含有、融点244°C、固有粘度0.83、新光合纖製5015W)を押出機ホッパーに供給して、ダイ部分の温度270°C、樹脂圧力が70kgf/cm²、溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.78dL/gとなる条件で押し出し、溶融樹脂塊に切断した。

この溶融樹脂塊を20°Cの圧縮金型内にセットして、型締め圧力100kgf/cm²の条件で圧縮成形を行い、単層プリフォームを成形した。

得られたプリフォームを延伸温度である110°Cに加熱し、温度25°Cの金型内で二軸延伸ブロー成形を行い、重量が25g、容積が530mLであるボトルを得た。

成形したプリフォームのDSC測定及びボトルのDSC測定、圧縮強度、引張り強度、アセトアルデヒド量の各測定を行った。

[実施例2]

ポリエステル樹脂として、ポリエチレンテレフタレート樹脂(エチレンテレフタレート単位100モル%含有、融点254°C、固有粘度0.75dL/g、三井化学(株)製J125T)を用い、溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.72dL/gとなる条件で押し出し、二軸延伸ブロー成形における金型温度を150°Cとし、金型内で熱固定を行った以外は、実施例1と同様に単層プリフォーム及びボトルを成形し、これらについて実施例1と同様の評価を行った。

[実施例3]

ポリエチレンテレフタレート樹脂(エチレンテレフタレート単位98.0モル%含有、融点244°C、固有粘度0.83dL/g、新光合纖製5015W)を内外層用押出機に供給し、リサイクルポリエステル樹脂(固有粘度0.68dL/g、与野ペットボトルリサイクル社製フレーク)を中間層用ベント付き二軸押出機に供給して、ダイヘッドの温度270°C、樹脂圧力が70kgf/cm²、溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.74dL/gとなる条件で、ポリエチレンテレフタレート樹脂がリサイクルポリエステル樹脂を封入するよう共押し出して溶融樹脂塊に切断した。

この溶融樹脂塊を20°Cの圧縮金型内にセットして、型締め圧力100kgf

／cm²の条件で多層圧縮成形を行い、内層及び外層がポリエチレンテレフタレート樹脂、中間層がリサイクルポリエステル樹脂である2種3層プリフォームを成形した。得られたプリフォームを延伸温度である110°Cに加熱し、25°Cの金型内で二軸延伸ブロー成形を行い、重量が25g、中間層の割合が25重量%、容積が530m³である2種3層ボトルを得た。

成形したプリフォームについてはDSC測定を、ボトルについて、DSC測定、圧縮強度、引張り強度、アセトアルデヒド量の測定を行った。

[比較例1]

射出機を、射出ノズル温度280°C、樹脂圧力250kgf/cm²、溶融射出時すなわち溶融押出時の溶融ポリエステルの固有粘度が0.71dL/gとなる条件で用いたこと以外は実施例1と同様にプリフォーム及びボトルを成形し、同様に評価を行った。

[比較例2]

射出機を、射出ノズル温度295°C、樹脂圧力250kgf/cm²、溶融射出時すなわち溶融押出時の溶融ポリエステルの固有粘度が0.67dL/gとなる条件で用いたこと以外は実施例2と同様にプリフォーム及びボトルを成形し、同様に評価を行った。

[比較例3]

内外層用射出機、中間層用射出機を備えた共射出機を、射出ノズル温度280°C、樹脂圧力250kgf/cm²、溶融射出時すなわち溶融押出時の溶融ポリエステルの固有粘度が0.68dL/gとなる条件で用いたこと以外は実施例3と同様にプリフォーム及びボトルを成形し、同様に評価を行った。

[比較例4]

押出機のダイヘッドの樹脂温度を285°Cとし、溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.71dL/gとなるようにした以外は実施例1と同様にしてプリフォーム及びボトルを成形し、同様に評価を行った。

[比較例5]

押出機のダイヘッドの樹脂温度を300°Cとし、溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.67dL/gとなるようにした以外は実施例2と同様に

してプリフォーム及びボトルを成形し、同様に評価を行った。

[比較例 6]

押出機のダイ部分の温度を285°Cとし、溶融押出時の溶融ポリエステル樹脂の固有粘度が0.70 dL/gとなるようにした以外は実施例3と同様にしてプリフォーム及びボトルを成形し、同様に評価を行った。

前記実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

図 1

構成 ^{*1}	融点 (°C)	IV (dl/g)	プリフォーム成形法	成形温度 (°C)	プローラー金型温度 (°C)	結晶化時間(sec.)		ボトル胴部から切り出した小片のIV (dl/g)	織圧縮強度 (N)	アセトアルデヒド量 (μg/l)
						プリフォーム	ボトル			
実施例1	PET	244	0.83	圧縮	270	25°C	580	600	0.78	275
実施例2	PET	254	0.75	圧縮	270	150°C	395	350	0.72	250
実施例3	PET/PCR/PET	244	0.80 ^{*2}	共圧縮	270	25°C	480	405	0.74 ^{*2}	251
比較例1	PET	244	0.83	射出	280	25°C	280	250	0.71	200
比較例2	PET	254	0.75	射出	295	150°C	275	172	0.67	175
比較例3	PET/PCR/PET	244	0.80 ^{*2}	共射出	280	25°C	277	245	0.68 ^{*2}	186
比較例4	PET	244	0.83	圧縮	285	25°C	278	249	0.71	198
比較例5	PET	254	0.75	圧縮	300	150°C	270	242	0.67	177
比較例6	PET/PCR/PET	244	0.80 ^{*2}	共圧縮	285	25°C	277	246	0.70 ^{*2}	195

注) *1 PET:バージンポリエチレンテレフタレート、
PCR:リサイクルポリエスチル

*2 PET/PCR=75/25の重量比でブレンドした混合物のIV

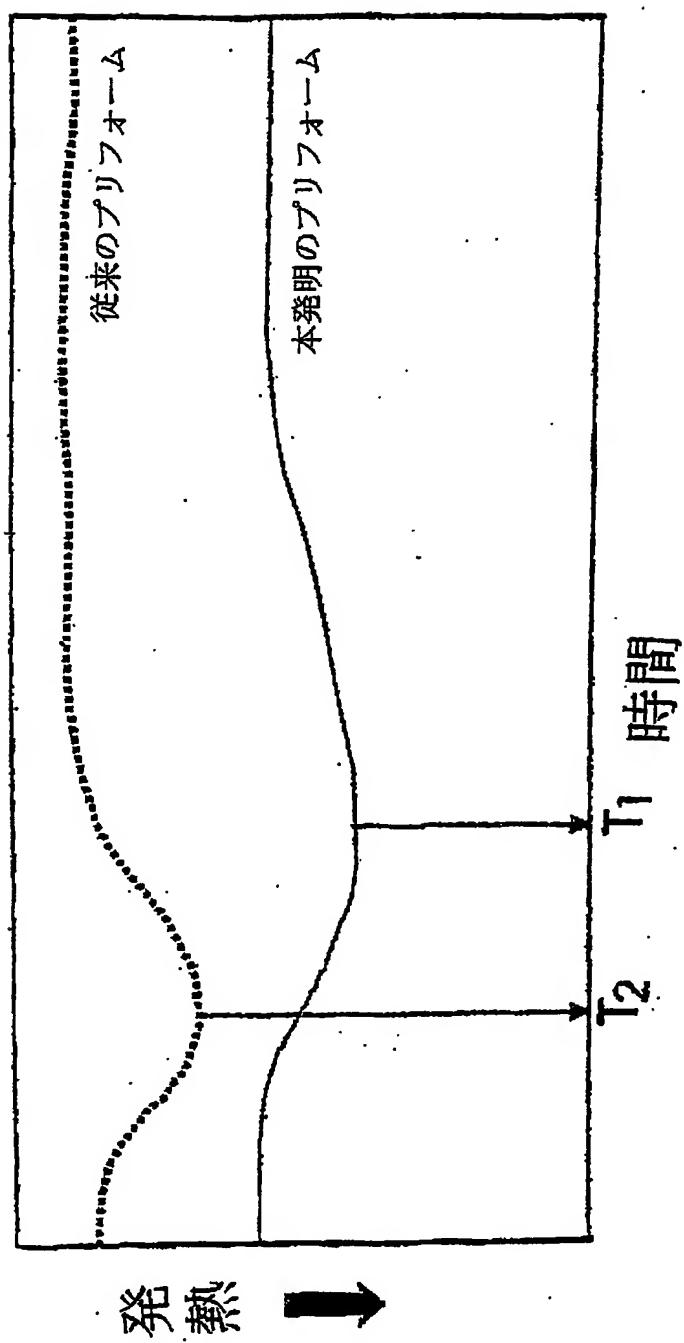
請 求 の 範 囲

1. 少なくともポリエステル樹脂から成る層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームであって、前記ポリエステル層の210°Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が300秒以上であることを特徴とするプリフォーム。
2. 前記ポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート単位を95モル%以上の割合で含有するポリエステル樹脂である請求項1記載のプリフォーム。
3. 前記ポリエステル樹脂が、リサイクルポリエステル樹脂を含有するものである請求項1記載のプリフォーム。
4. 前記ポリエステル樹脂から成る層以外の熱可塑性樹脂の層を有する請求項1記載のプリフォーム。
5. 前記熱可塑性樹脂の層が、前記ポリエステル樹脂から成る層を内外層とする中間層であり、ガスバリヤー性樹脂又はリサイクルポリエステル樹脂から成る層の少なくとも一層から成る請求項4記載のプリフォーム。
6. 少なくともポリエステル樹脂から成る層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームの製法であって、溶融押出時の固有粘度が0.72dL/g以上である溶融ポリエステル樹脂を圧縮成形機に供給して圧縮成形することを特徴とするプリフォームの製法。
7. 前記溶融ポリエステル樹脂の溶融押出温度が、ポリエステル樹脂の融点(T_m)を基準として、T_m+5°C乃至T_m+40°Cの範囲である請求項6記載のプリフォームの製法。

8. 使用するポリエステル樹脂の押出機投入の際の固有粘度から溶融押出の際の固有粘度の低下率が 10 %以下である請求項 6 記載の製法。
9. 請求項 1 記載のプリフォームを二軸延伸ブロー成形して成る二軸延伸容器であって、ポリエステル樹脂から成る層の 210 °Cにおける等温結晶化の発熱量が最大値に達する時間が 300 秒以上であることを特徴とする二軸延伸容器。

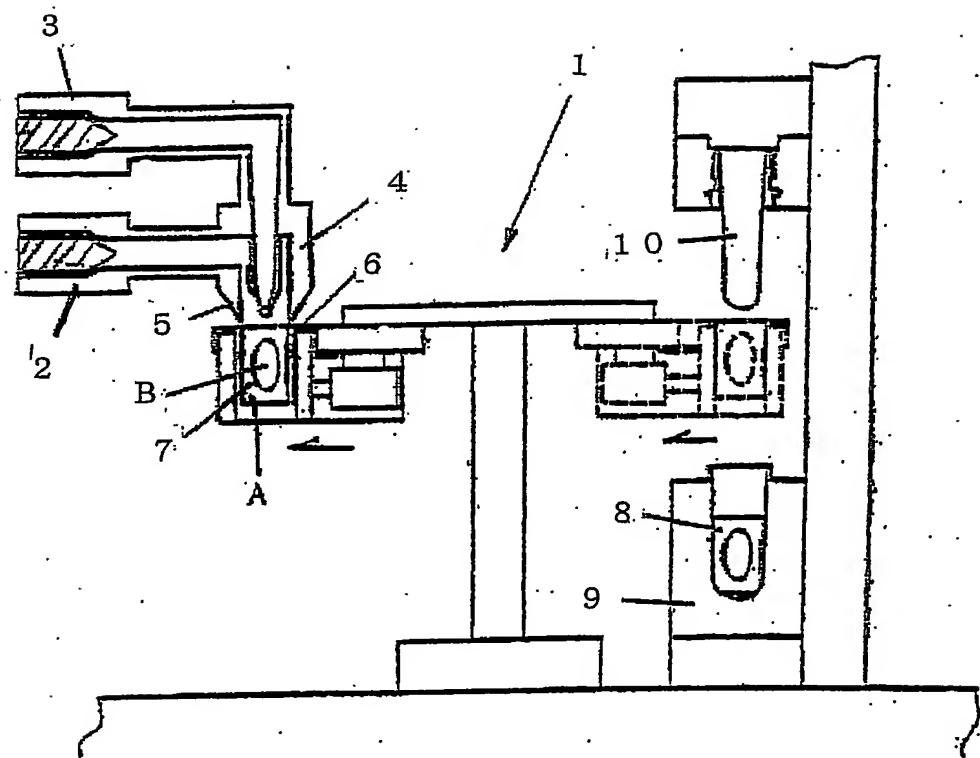
1 / 4

第1図



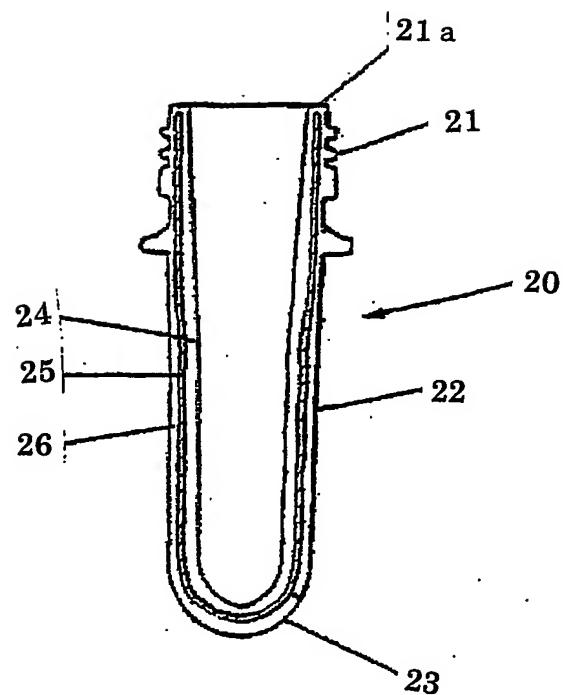
2 / 4

第2図



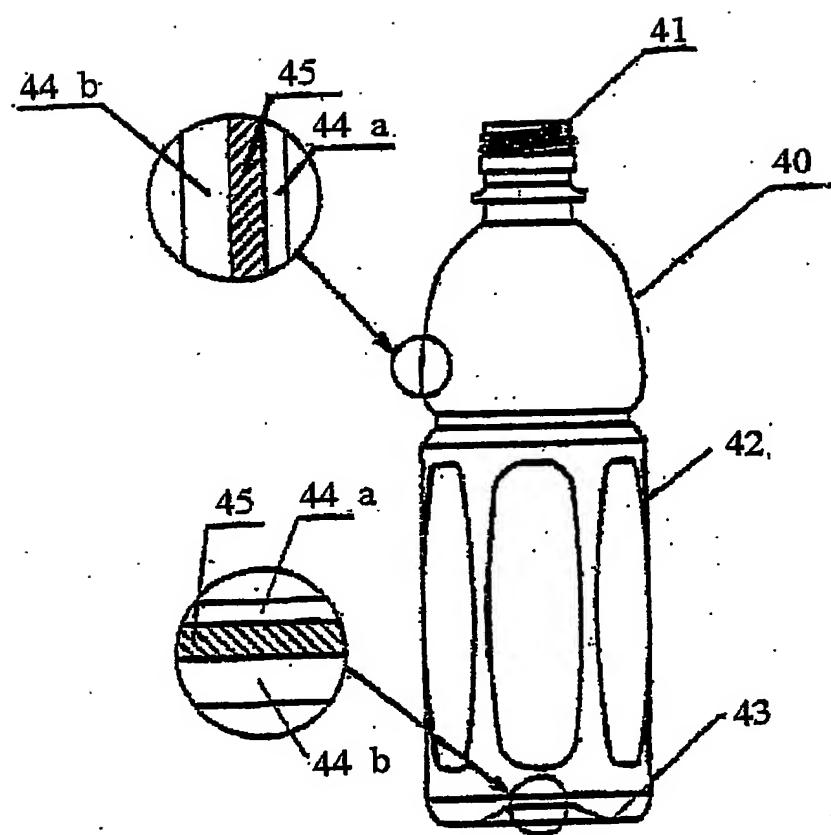
3 / 4

第3図



4 / 4

第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B29C49/02, B29C49/22, B29B11/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C49/00-49/46, 49/58-49/68, 49/72-49/80, B29B11/00-11/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-25729 A (Hiroshi UENO), 25 January, 2000 (25.01.00), Full text; particularly, Claim 2; Par. Nos. [0001], [0007] to [0010], [0051] to [0053] (Family: none)	6-8
X	JP 2002-292723 A (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text; particularly, Par. Nos. [0020] to [0022], [0027], [0032] (Family: none)	6-8
P, X	JP 2003-136583 A (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.), 14 May, 2003 (14.05.03), Par. Nos. [0007], [0011] to [0013], [0028] to [0035], [0082] (Family: none)	6-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2004 (04.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1193054 A1 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.), 03 April, 2002 (03.04.02), Full text & JP 2002-103428 A Full text	1-5, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13549

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-5 and 9 pertain to: a preform which has a layer comprising a polyester resin, has been formed by compression molding, and is characterized by the time required for the quantity of heat of isothermal crystallization to reach a maximum value; or a container obtained from the preform. Claims 6-8 pertain to a process for producing a preform which has a layer comprising a polyester resin, has been formed by compression molding, and is characterized by intrinsic viscosity in melt extrusion. The only matter common to claims 1-9 relates to a preform which has a layer comprising a polyester resin and has been formed by compression molding. However, a preform which has a layer
(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13549

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

comprising a polyester resin and has been formed by compression molding is a known prior-art technique and is not a special technical feature. There is hence no relationship in claims 1-9 which involves any special technical feature. Therefore, claims 1-9 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.C17 B29C49/02 B29C49/22 B29B11/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.C17 B29C49/00-49/46, 49/58-49/68, 49/72-49/80
B29B11/00-11/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-25729 A (上野博) 2000. 01. 25, 全文, 特に請求項2, 【0001】, 【0007】-【0010】、【0051】-【0053】 (ファミリーなし)	6-8
X	JP 2002-292723 A (東洋製罐株式会社) 2002. 10. 09, 全文, 特に【0020】-【0022】, 【0027】、【0032】(ファミリーなし)	6-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子 印

4F 9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2003-136583 A (東洋製罐株式会社) 2003. 05. 14, 【0007】 , 【0011】 - 【0013】 , 【0028】 - 【0035】 , 【0082】 (ファミリーなし)	6-8
A	E P 1193054 A1 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) 2002. 04. 03, 全文 & JP 2002-103428 A, 全文	1-5, 9

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかつた。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5, 9は、ポリエステル樹脂からなる層を有する、圧縮成形により形成される等温結晶化の発熱量が最大値に達するまでの時間に特徴を有するプリフォームまたはそれを利用した容器であり、請求の範囲6-8は、ポリエステル樹脂からなる層を有する、圧縮成形により形成される溶融押出時の固有粘度に特徴を有するプリフォームの製法である。請求の範囲1-9に共通するのは、ポリエステル樹脂からなる層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームに関連するという点のみであるが、ポリエステル樹脂からなる層を有する圧縮成形により形成されるプリフォームは周知の先行技術であり、特別な技術的特徴ではないから、請求の範囲1-9は特別な技術的特徴を含む技術的な関係がない。よって、請求の範囲1-9は発明の単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかつた。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。